

Espacenet

Bibliographic data: JP 2003142441 (A)

WASHING METHOD AND CLEANING LIQUID

Publication date: 2003-05-16

Inventor(s): AOKI HIDEMITSU; TOMIMORI HIROAKI; YAMAMOTO KENICHI +

Applicant(s): NEC ELECTRONICS CORP +

Classification:

- **International:** C11D11/00; C11D17/08; C11D7/02; C11D7/26; C11D7/32; G03F7/40; G03F7/42; H01L21/02; H01L21/027; H01L21/304; H01L21/311; H01L21/321; H01L21/768; (IPC1-7): C11D17/08; C11D7/02; C11D7/26; C11D7/32; G03F7/40; H01L21/027; H01L21/304
- **European:** C11D11/00B2D8; C11D7/26E; C11D7/32E; G03F7/42L; H01L21/02F4B2; H01L21/02F4D4

Application number: JP20010338017 20011102

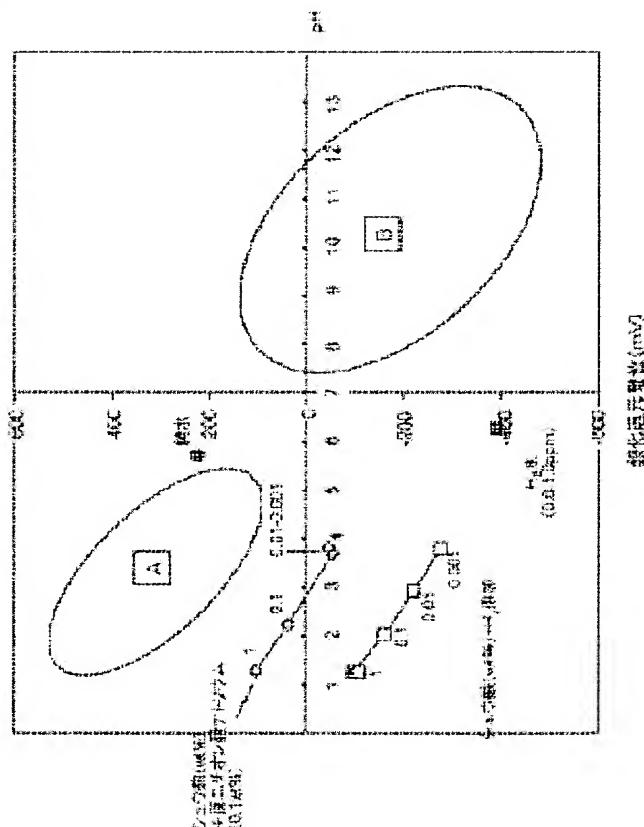
Priority number (s): JP20010338017 20011102

Also published as:

- JP 3667273 (B2)
- US 2003087524 (A1)
- US 6998352 (B2)
- TW 573325 (B)

Abstract of JP 2003142441 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a washing technique for efficiently removing metal contamination adhering onto a substrate surface without damaging a foundation layer. **SOLUTION:** Cleaning liquid is used for removing metal contamination. In this case, the cleaning liquid has an oxidation-reduction potential that is lower than that of demineralized water and pH 4 or less.



Machine translation of Reference 2 (JP-A-2003-142441)

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

[0035]

Drawing 6 shows the relation between the penetrant remover by this invention, and the conventional penetrant remover. The penetrant remover concerning this invention has pH lower than pure water and a low oxidation-reduction potential, and is located in the field under the left in the figure. On the other hand, the drug solution (SPM (sulfuric acid-hydrogen peroxide solution), HPM (chloride-hydrogen peroxide solution)), electrolysis anode water, and ozone water using conventional acid are located in the field (inside of a figure, A) on the left in the figure. On the other hand, APM (ammonia hydrogen peroxide solution), and an alkaline conventional drug solution and electrolysis cathode water are located in the field (inside of a figure, B) by the side of figure Nakamigi.

[0036]

In this invention, the pH of a penetrant remover is more preferably made or less into three four or less. By carrying out like this, metallic contamination is effectively removable. pH is difficult for fully removing metallic contamination in the penetrant remover of the neutral region of the 7 neighborhoods.

(11)特許出願公開番号

特開2003-142441

(P2003-142441A)

(43)公開日 平成15年5月16日(2003.5.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2 6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 2 2 Q 2 H 0 9 6 6 4 7 A 4 H 0 0 3
C 1 1 D 7/02 7/26 7/32		C 1 1 D 7/02 7/26 7/32	5 F 0 4 6

審査請求 有 請求項の数42 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-338017(P2001-338017)	(71)出願人	302062931 NECエレクトロニクス株式会社 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
(22)出願日	平成13年11月2日(2001.11.2)	(72)発明者	青木 秀充 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72)発明者	富盛 浩昭 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74)代理人	100110928 弁理士 速水 進治

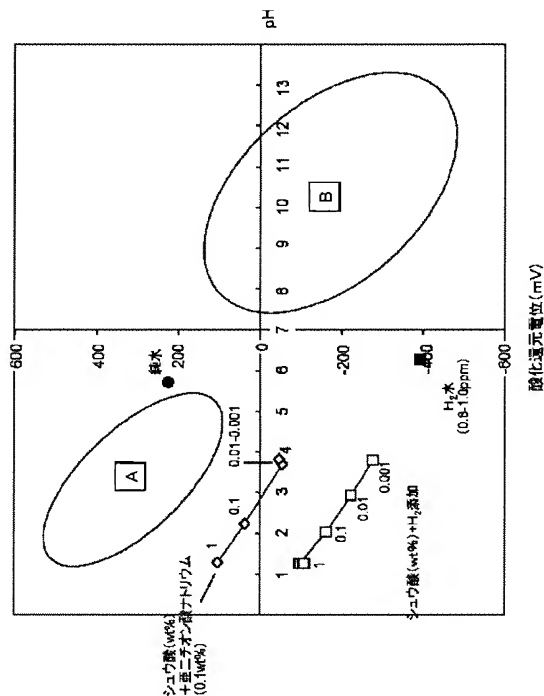
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄方法および洗浄液

(57) 【要約】

【課題】下地層への損傷を与えることなく基板表面に付着した金属汚染を効率的に除去する洗浄技術を提供する。

【解決手段】純水よりも低い酸化還元電位を有するpH 4以下の洗浄液を用いて金属汚染を除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板表面に付着した金属汚染を洗浄液により除去する洗浄方法であって、前記洗浄液は、純水よりも低い酸化還元電位を有する pH 4 以下の洗浄液であることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 2】 基板表面に付着した金属汚染を洗浄液により除去する洗浄方法であって、前記洗浄液は、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する洗浄液であることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の洗浄方法において、前記洗浄液は多価カルボン酸（分子中にアミノ基を有するものを除く）またはその塩を含むことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の洗浄方法において、前記多価カルボン酸は、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸およびマロン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 5】 請求項 2 乃至 4 いずれかに記載の洗浄方法において、前記洗浄液は、さらに、ポリアミノカルボン酸またはその塩を含むことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の洗浄方法において、前記基板表面は金属露出面を含むことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の洗浄方法において、前記洗浄液は水素ガス溶存水であることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の洗浄方法において、前記洗浄液は還元剤を含有することを特徴とする洗浄方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の洗浄方法において、前記金属汚染は銅を含有することを特徴とする洗浄方法。

【請求項 10】 表面に金属膜に形成された半導体基板を化学的機械的研磨した後、該半導体基板表面を洗浄液により洗浄する方法であって、前記洗浄液は、純水よりも低い酸化還元電位を有する pH 4 以下の洗浄液であることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 11】 表面に金属膜に形成された半導体基板を化学的機械的研磨した後、該半導体基板表面を洗浄液により洗浄する方法であって、前記洗浄液は、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する洗浄液であることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の洗浄方法において、前記洗浄液は多価カルボン酸（分子中にアミノ基を有するものを除く）またはその塩を含むことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の洗浄方法において、前記多価カルボン酸は、シュウ酸、クエン酸、リン

ゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸およびマロン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 14】 請求項 11 乃至 13 いずれかに記載の洗浄方法において、前記洗浄液は、さらに、ポリアミノカルボン酸またはその塩を含むことを特徴とする洗浄方法。

【請求項 15】 請求項 10 乃至 14 いずれかに記載の洗浄方法において、前記洗浄液は水素ガス溶存水であることを特徴とする洗浄方法。

【請求項 16】 請求項 10 乃至 15 いずれかに記載の洗浄方法において、前記洗浄液は還元剤を含有することを特徴とする洗浄方法。

【請求項 17】 請求項 10 乃至 16 いずれかに記載の洗浄方法において、前記金属膜は銅を含有することを特徴とする洗浄方法。

【請求項 18】 半導体基板表面に絶縁膜を形成し、該絶縁膜の表面に凹部を設けた後、該凹部を埋め込むように基板全面に金属膜を形成する工程と、該金属膜を研磨またはエッチングし、該金属膜を前記凹部にのみ残す工程と、アンモニア水、電解カソード水または溶存水素水を含む処理液により基板表面を洗浄する工程と、純水よりも低い酸化還元電位を有する pH 4 以下の洗浄液を用いて基板表面を洗浄する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 19】 半導体基板表面に絶縁膜を形成し、該絶縁膜の表面に凹部を設けた後、該凹部を埋め込むように基板全面に金属膜を形成する工程と、該金属膜を研磨またはエッチングし、該金属膜を前記凹部にのみ残す工程と、アンモニア水、電解カソード水または溶存水素水を含む処理液により基板表面を洗浄する工程と、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する洗浄液を用いて基板表面を洗浄する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 20】 請求項 19 に記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は多価カルボン酸（分子中にアミノ基を有するものを除く）またはその塩を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 21】 請求項 20 に記載の半導体装置の製造方法において、前記多価カルボン酸は、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸およびマロン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 22】 請求項 19 乃至 21 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は、さらに、ポリアミノカルボン酸またはその塩を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 23】 請求項 18 乃至 22 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は水素ガス溶存水であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 4】 請求項 1 8 乃至 2 3 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は還元剤を含有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 1 8 乃至 2 4 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記金属膜は銅を含有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 6】 半導体基板上に金属膜および絶縁膜この順で積層した後、前記絶縁膜上に開口部を有するマスクを設ける工程と、前記マスクを用いて前記絶縁膜をエッチングし、前記金属膜に到達する接続孔を設ける工程と、剥離液を用いて前記マスクを除去する工程と、を含む半導体装置の製造方法において、前記剥離液は、純水よりも低い酸化還元電位を有する pH 4 以下の液であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 7】 半導体基板上に金属膜および絶縁膜この順で積層した後、前記絶縁膜上に開口部を有するマスクを設ける工程と、前記マスクを用いて前記絶縁膜をエッチングし、前記金属膜に到達する接続孔を設ける工程と、剥離液を用いて前記マスクを除去する工程と、を含む半導体装置の製造方法において、前記剥離液は、カルボキシシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する液であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 8】 請求項 2 7 に記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は多価カルボン酸（分子中にアミノ基を有するものを除く）またはその塩を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 9】 請求項 2 8 に記載の半導体装置の製造方法において、前記多価カルボン酸は、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸およびマロン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 0】 請求項 2 7 乃至 2 9 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は、さらに、ポリアミノカルボン酸またはその塩を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 1】 請求項 2 6 乃至 3 0 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は水素ガス溶存水であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 2】 請求項 2 6 乃至 3 1 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄液は還元剤を含有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 3】 請求項 2 6 乃至 3 2 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記金属膜は銅を含有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 4】 基板表面に付着した金属汚染を除去する洗浄液であって、純水よりも低い酸化還元電位を有し、pH が 4 以下であることを特徴とする洗浄液。

【請求項 3 5】 基板表面に付着した金属汚染を除去する洗浄液であって、カルボキシシル基を有する化合物を

有し純水よりも低い酸化還元電位を有することを特徴とする洗浄液。

【請求項 3 6】 請求項 3 5 に記載の洗浄液において、前記洗浄液は多価カルボン酸（分子中にアミノ基を有するものを除く）またはその塩を含むことを特徴とする洗浄液。

【請求項 3 7】 請求項 3 6 に記載の洗浄液において、前記多価カルボン酸は、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸およびマロン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする洗浄液。

【請求項 3 8】 請求項 3 5 乃至 3 7 いずれかに記載の洗浄液において、前記洗浄液は、さらに、ポリアミノカルボン酸またはその塩を含むことを特徴とする洗浄液。

【請求項 3 9】 請求項 3 4 乃至 3 8 いずれかに記載の洗浄液において、前記基板表面は金属露出面を含むことを特徴とする洗浄液。

【請求項 4 0】 請求項 3 4 乃至 3 9 いずれかに記載の洗浄液において、前記洗浄液は水素ガス溶存水であることを特徴とする洗浄液。

【請求項 4 1】 請求項 3 4 乃至 4 0 いずれかに記載の洗浄液において、前記洗浄液は還元剤を含有することを特徴とする洗浄液。

【請求項 4 2】 請求項 3 4 乃至 4 1 いずれかに記載の洗浄液において、前記金属汚染は銅を含有することを特徴とする洗浄液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造工程等で利用される洗浄技術に関するものであり、特に、表面に金属材料が露出した基板を洗浄する基板洗浄技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ロジック系デバイスの高速化の観点から、低抵抗でエレクトロマイグレーション耐性に優れる銅配線が広く利用されるようになってきた。銅はドライエッチングによる加工が困難であるため、銅配線の場合、CMP（化学的機械的研磨）を利用したダマシンプロセスにより配線パターンが形成される。ところがCMPは、研磨粒子を用いて銅膜を研磨するプロセスであるため、大量の粒子或いは金属汚染がウェーハ表面に付着する。このため、CMP終了後、ウェーハ表面を十分に洗浄することが重要となる。

【0003】CMP後の洗浄工程は、通常、図1のようなプロセスによって行われる。すなわち、Cu露出部を有する基板を対象とするCMP（化学的機械的研磨）プロセス（以下、「Cu-CMP」と略記する）を実施した後（S101）、まず粒子を除去するための洗浄を行う（S102）。この洗浄は、通常、アルカリ性の洗浄液を用いたブラシスクラブ洗浄により行われる。続いて

金属汚染を除去するための洗浄を行う(S103)。この洗浄は、シュウ酸、クエン酸等の有機酸系の洗浄液により行われる。その後、純水によりリンスした後(S104)、乾燥することにより洗浄が完了する(S105)。

【0004】以上のプロセスについて工程断面図を参照して更に説明する。図2は、図1のプロセスを実施した際の基板の断面図である。まず、絶縁膜101表面に配線溝を形成し、ついでバリアメタル膜102及び銅膜103を順次成膜する。(図1(a))。続いて銅膜103をCMPにより研磨し、配線溝にのみ銅膜103を残す。CMP終了後、基板表面に粒子104および金属汚染105が大量に付着する(図2(b))。これらを除去するため、まず、アルカリ系の洗浄液を用いてブラシスクラブ洗浄を行う。これにより粒子104が除去される(図1(c))。続いてシュウ酸或いはクエン酸等により金属汚染105が除去される。ところがこのとき、図2(d)に示すように、バリアメタル膜102と銅膜103の間にスリット110が発生することがある。スリット110が発生するメカニズムについては必ずしも明らかではないが、一種の電池効果によって発生するものと考えられる。このようなスリットが生じた場合、銅配線の信頼性(エレクトロマイグレーション耐性等)の劣化を引き起こす他、配線層上部の成膜を行った際、膜の平坦性が損なわれるといった問題が生じる。このようなスリットの発生は、有機酸系洗浄液に防食剤を添加しても十分に防止することは困難である。

【0005】スリットの発生は、銅配線層上にスルーホールを形成するプロセスにおいても同様に起こることがある。図3は、銅配線の上に層間絶縁膜を形成した後、スルーホールをドライエッチングにより形成した際のスリット発生の様子を示す図である。絶縁膜101に設けられた配線溝にバリアメタル膜102、銅膜103を積層した構造の銅配線を設け、その上に拡散防止膜107、層間絶縁膜108を成膜し、ドライエッチングにより、銅配線に到達するスルーホールを形成する。ホール形成後、レジスト膜の除去工程やスルーホール内部の洗浄工程が行われるが、この時にレジスト剥離液等の作用によってスリット110が発生する。近年における素子の微細化の進行にともない、配線幅とホール径の等しい、いわゆるボーダーレス配線が広く用いられるようになってきたが、このような構造を採用した場合、マスクの目合わせのずれがわずかに生じた場合でもバリアメタル膜102および銅膜103の境界面が露出することとなり、上記したスリットの発生の可能性が増大する。

【0006】また、上記各プロセスにおいては、スリットの発生だけでなく、銅膜表面のラフネス増大による抵抗の上昇や、エレクトロマイグレーション耐性の低下が問題となることがあった。これは、銅膜表面に存在する酸化膜が酸に溶解し、銅膜表面に微小な凹凸が生じるこ

とによるものである。

【0007】以上、洗浄液や剥離液によるスリット発生の問題について説明したが、これらの洗浄液による問題は、スリットのみに限られず、下地層に損傷を与えるといった課題も抱えていた。図4はトランジスタのソース・ドレイン領域122に到達するコンタクトホールを形成した後の状態を示す。ここでは、シリコン基板120上に電界効果型トランジスタ121が設けられ、その両脇にソース・ドレイン領域122が形成されている。これらにより構成されるトランジスタの上部に層間絶縁膜123が成膜され、この層間絶縁膜123中に、ソース・ドレイン領域122に到達するコンタクトホール125が設けられている。このコンタクトホール125を設ける際の工程において、金属汚染124がホール内の内壁に付着する。これはドライエッチングの際に、エッチングから移行して付着したものである。この金属汚染124を除去するため、従来、過酸化水素と酸の混合液による洗浄が行われていた。ところがこのような洗浄を行うと、ホール底部に酸化膜が形成され、抵抗上昇をもたらすことがあった。また、上記混合液に代えてフッ化水素酸系洗浄液を用いて洗浄を行うこともできるが、この場合、コンタクトホールの側壁のサイドエッチングが進み、所望のホール形状が得られない場合がある。

【0008】以上のように、半導体装置製造プロセスにおいて金属汚染を除去するための酸洗浄を行うと、金属膜にスリットが発生したり下地層に損傷を与えるといった種々の問題が生じていた。

【0009】金属配線を損傷することなく金属および金属酸化物・水酸化物からなる汚染を除去する技術として、特開平10-41262号公報には、水素ガスを溶解させる等により酸化還元電位を調整した中性または酸性の洗浄液を用いた洗浄方法が開示されている。しかしながら同公報開示の技術は、鉄やその酸化物・水酸化物からなる汚染を除去する技術に関するものであり、かかる汚染を除去する際に金属配線を損傷しないよう、従来使用されていた強酸性洗浄液に代えて中性または酸性の洗浄液を用いる洗浄方法を提供するものである。具体的には、酸化還元電位(対標準水素電極)が-300~-400mV、pH7の溶存水素水や、炭酸ガス水溶液に水素をバブリングして溶解させたpH5.5の水溶液等が洗浄液として開示されている。しかしながら、これらの洗浄液は、鉄系金属等の限られた種類の金属汚染の除去には有効であっても、銅などの除去困難な金属汚染や、金属膜上に付着したその金属膜と同種の金属を含む粒子を除去することは困難であった。また、炭酸ガス水溶液に水素をバブリングして溶解させる手法では、十分な水素が溶解せず、酸化還元電位が比較的高くなる結果、銅配線形成プロセスにおけるスリットや表面ラフネスの課題に対しては必ずしも有効な手段とはなり得ない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、下地層への損傷を与えることなく基板表面に付着した金属汚染を効率的に除去する洗浄技術を提供する。特に、銅配線形成プロセスにおいて、銅配線とバリアメタル膜との境界にスリットを発生させることなく、また、銅配線表面に損傷を与えることなく、銅配線および絶縁膜の表面に付着した金属汚染を効率的に除去できる洗浄技術の提供を目的とする。また、マスク剥離工程において、下地層への損傷を与えることなくマスクや汚染物質の除去を行うことのできる技術の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板表面に付着した金属汚染を洗浄液により除去する洗浄方法であって、前記洗浄液は、純水よりも低い酸化還元電位を有するpH4以下の洗浄液であることを特徴とする洗浄方法が提供される。

【0012】また本発明によれば、基板表面に付着した金属汚染を洗浄液により除去する洗浄方法であって、前記洗浄液は、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する洗浄液であることを特徴とする洗浄方法が提供される。

【0013】上記洗浄方法において、基板表面は金属露出面を含むものとすることができる。たとえば、銅配線や銅-アルミニウム配線の形成された基板表面や、金属パッド形成後の基板表面等を洗浄対象とすることができる。

【0014】また本発明によれば、表面に金属膜に形成された半導体基板を化学的機械的研磨した後、該半導体基板表面を洗浄液により洗浄する方法であって、前記洗浄液は、純水よりも低い酸化還元電位を有するpH4以下の洗浄液であることを特徴とする洗浄方法が提供される。

【0015】また本発明によれば、表面に金属膜に形成された半導体基板を化学的機械的研磨した後、該半導体基板表面を洗浄液により洗浄する方法であって、前記洗浄液は、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する洗浄液であることを特徴とする洗浄方法が提供される。

【0016】また本発明によれば、半導体基板表面に絶縁膜を形成し、該絶縁膜の表面に凹部を設けた後、該凹部を埋め込むように基板全面に金属膜を形成する工程と、該金属膜を研磨またはエッチングし、該金属膜を前記凹部にのみ残す工程と、アンモニア水、電解カソード水または溶存水素水を含む処理液により基板表面を洗浄する工程と、純水よりも低い酸化還元電位を有するpH4以下の洗浄液を用いて基板表面を洗浄する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0017】また本発明によれば、半導体基板表面に絶縁膜を形成し、該絶縁膜の表面に凹部を設けた後、該凹部を埋め込むように基板全面に金属膜を形成する工程と、該金属膜を研磨またはエッチングし、該金属膜を前記凹部にのみ残す工程と、アンモニア水、電解カソード水または溶存水素水を含む処理液により基板表面を洗浄する工程と、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する洗浄液を用いて基板表面を洗浄する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0018】また本発明によれば、半導体基板上に金属膜および絶縁膜この順で積層した後、前記絶縁膜上に開口部を有するマスクを設ける工程と、前記マスクを用いて前記絶縁膜をエッチングし、前記金属膜に到達する接続孔を設ける工程と、剥離液を用いて前記マスクを除去する工程と、を含む半導体装置の製造方法において、前記剥離液は、純水よりも低い酸化還元電位を有するpH4以下の液であることを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0019】また本発明によれば、半導体基板上に金属膜および絶縁膜この順で積層した後、前記絶縁膜上に開口部を有するマスクを設ける工程と、前記マスクを用いて前記絶縁膜をエッチングし、前記金属膜に到達する接続孔を設ける工程と、剥離液を用いて前記マスクを除去する工程と、を含む半導体装置の製造方法において、前記剥離液は、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する液であることを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0020】また本発明によれば、基板表面に付着した金属汚染を除去する洗浄液であって、純水よりも低い酸化還元電位を有し、pHが4以下であることを特徴とする洗浄液が提供される。

【0021】また本発明によれば、基板表面に付着した金属汚染を除去する洗浄液であって、カルボキシル基を有する化合物を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有することを特徴とする洗浄液が提供される。

【0022】半導体装置の製造プロセスにおける洗浄技術として、いわゆるRCA洗浄が広く知られている。この洗浄技術においては、過酸化水素と酸の混合液や、過酸化水素とアルカリの混合液を用いて洗浄が行われる。しかしながらこのような洗浄を、金属露出面を有する基板や素子形成面の露出する基板の洗浄にそのまま適用した場合、金属が溶解したり、素子形成面に損傷を与える等の問題が生じる。たとえば、上記のような基板の洗浄に過酸化水素と酸の混合液を用いた場合、酸による金属等の溶解が、過酸化水素により促進されることとなり、露出金属面等の損傷が顕著となる。過酸化水素とアルカリの混合液を用いた場合は、露出金属面等の損傷はさらに顕著となる。以上のことから、金属露出面を有する基板や素子形成面の露出する基板の洗浄においては、従来

のベアウェアの洗浄技術すなわち R C A 洗浄とは異なる観点からの技術的検討が必要となる。

【0023】本発明者らは、金属露出面を有する基板や素子形成面の露出する基板等の洗浄に特有の課題を考慮し、従来の洗浄技術とは異なる観点から検討を進め、本発明に到達したものである。

【0024】本発明は、純水よりも低い酸化還元電位を有する pH4 以下の液を用いて洗浄を行うものである。これにより、下地層の表面の損傷や溶解を最小限に抑えつつ、下地層表面に付着した金属汚染を効率的に除去することができる。金属配線形成後の洗浄工程を例にあげて説明すると、本発明は具体的には以下の作用効果を奏する。

【0025】第一に、金属配線の周囲のスリットの発生を防止することができる。従来行われていた有機酸による洗浄では、バリアメタル膜と埋め込み金属膜との間に一種の電池効果が発生し、金属膜の溶解が促進され、スリットが生じていた。これに対して本発明は、酸化還元電位が低い液体を用いて洗浄を行うため、このようなスリットの発生を抑止できる。また、本発明で用いる洗浄液は、pH4 以下の液体であるため、基板表面に付着した金属汚染を効率的に除去することができる。

【0026】第二に、金属配線の表面のラフネスを低減することができる。通常の有機酸系洗浄液では、pH が低くかつ酸化還元電位が純水よりも高い値を示す。このため、配線を構成する金属が酸化され、この酸化された金属膜が酸の溶解作用により溶解除去され、この結果、表面ラフネスが増大することとなる。本発明は、酸化還元電位の低い洗浄液を用いるため、配線金属の酸化が抑制され、酸による溶解が抑止される。

【0027】第三に、金属配線を構成する金属のへこみや、配線溝周縁部に付着した金属汚染の除去を容易にする。このような箇所に着した金属汚染は、従来の有機酸系洗浄液によって除去することは困難であった。この理由は、有機酸系洗浄液を用いた場合、配線金属の表面ラフネスが向上するため、金属汚染と配線金属との間に、一種のピットのようなものが形成され、両者が強固に結合することになるためである。本発明によれば、酸化還元電位の低い洗浄液を用いるため、配線金属の表面は平滑に維持されるためこのような強固な結合が生じることがなく、上記箇所に付着した金属汚染を容易に除去することができる。

【0028】なお、本発明における「金属膜」、「金属露出面」という用語における金属とは、銅、アルミニウム、銅アルミニウム合金、銀、タングステン等を含むものであり、特に銅表面または銅を 60 質量%以上含む銅合金表面を含む基板の洗浄に用いた場合、効果的である。また、本発明における金属汚染とは、金属または金属酸化物を含むものであり、銅、アルミニウム、銅アルミニウム合金、銀、タングステン等およびその酸化物を

含むものである。特に、銅または銅を 60 質量%以上含む銅合金またはこれらの酸化物を含む金属汚染の洗浄に用いた場合、本発明の効果がより顕著となる。こうした金属汚染は従来の酸洗浄や溶存水素水では除去困難であったが、本発明によれば、下地層への損傷等を与えることなく金属汚染を効果的に除去することができる。

【0029】なお、上記した「銅合金」は、Ag、Sn、Mg、Zr 等を Cu に添加したものも含まれる。また、「金属膜」として、複合膜であってもよく、銅膜上に NiB、CoWP 等の異種金属膜を積層した構造のものも含まれる。

【0030】また、金属汚染の形態は粒子状、膜状等、様々なものを含む。

【0031】以上、本発明を金属露出面を有する基板の洗浄に適用した場合を中心に説明したが、これ以外に、トランジスタと接続するコンタクトホール内部の洗浄のように、下地層へ与える損傷の抑制が強く求められる工程に本発明を適用することも有効である。こうした工程に本発明を適用した場合、下地層への損傷を与えることなく金属汚染を効率的に除去することができる。また、上記したように、純水よりも低い酸化還元電位を有する pH4 以下の液を剥離液とする半導体装置の製造方法によれば、下地層への損傷を与えることなくマスクや汚染物質の除去を行うことができる。なお、この半導体装置の製造方法において、剥離液は複数種類用いることもできる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明における洗浄液の pH は、好ましくは 4 以下、より好ましくは 3 以下とする。こうすることで金属汚染を効率的に除去することができる。本発明における洗浄液は、カルボキシル基を有する化合物を含有するものを用いることができるが、この化合物は、(a) 多価カルボン酸（分子中にアミノ基を有するものを除く）またはその塩、(b) ポリアミノカルボン酸またはその塩、または (c) (a) および (b) の混合物、とすることができる。カルボキシル基を有する化合物は、金属や金属酸化物の表面に強固に吸着するため、金属汚染を除去する性質を有する。特に上記

(a)、(b) の化合物はキレート作用が強く、除去困難な金属汚染を有効に除去することができる。図 5 は、本発明に係る洗浄液の酸化還元電位および pH を示す図である。図中、横軸が洗浄液の pH、縦軸が酸化還元電位を示す。酸化還元電位の単位は mV である。また、図中、たとえばシュウ酸の測定点に 1, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 1 と記載されているのは、シュウ酸の濃度を示す。酸化還元電位は以下のようにして測定された。装置：ポータブル電気伝導率（東亜ディーケーケー社製）

電極：ORP 電極 PST-2729C（銀・塩化銀電極、白金電極、温度計の三極で構成）

測定方法：調製した溶液100mlをPP(PE)製の100mlビーカーに入れる。溶液にORP電極の先端部を入れて測定を開始し、表示値が安定した時の値を溶液のORPとして読みとる。

測定温度：22℃

なお、ここでは酸化還元電位は銀・塩化銀電極を用いた値として記載しており、標準水素電極を用いた値に換算するには、その想定温度での補正值(通常、約+200mV)を加算すればよい。金属膜汚染の洗浄に利用されるシュウ酸は、酸化還元電位が200mV以上の領域にある。本発明に係る洗浄液は、これに還元剤を添加したり水素を溶存させることにより得られる。こうすることにより200mV以上の領域にあったシュウ酸が純水よりも低い酸化還元電位の領域にシフトする。純水よりも低い酸化還元電位とすることにより、金属膜への損傷を低減することができ、金属配線のスリットの発生、あるいは金属表面のラフネスの増大などを防止することができる。

【0033】本発明に係る洗浄液は、純水よりも低いpHを有する。好ましくはpH4以下とする。このようにすることによって、金属汚染を効果的に除去することができる。また、酸化還元電位については、純水よりも低いことが重要であるが、銅配線形成プロセス等に用いる場合、0mV以下(対銀・塩化銀電極)とすることが好ましい。こうすることによって、銅を含む金属膜への損傷等を防止し、スリットの発生や表面ラフネスの発生を効果的に防止できる。

【0034】有機酸に還元剤や水素を添加することによって酸化還元電位を低くした場合、酸の洗浄能力が変化するかどうか問題となるが、本発明者の検討によれば、洗浄力の低下は認められず、その酸のもつ本来の洗浄能力が維持されることが確認された。

【0035】図6は、本発明による洗浄液と従来の洗浄液の関係を示す。本発明に係る洗浄液は、純水よりも低いpH及び低い酸化還元電位を有し、図中左下の領域に位置する。これに対し、従来の酸を用いた薬液(SPM(硫酸-過酸化水素水)、HPM(塩酸-過酸化水素水))や電解アノード水、オゾン水は図中左上の領域(図中、A)に位置する。一方、APM(アンモニア-過酸化水素水)や従来のアルカリ性薬液及び電解カソード水は図中右側の領域(図中、B)に位置する。

【0036】本発明において、洗浄液のpHは4以下、より好ましくは3以下とする。こうすることにより、金属汚染を効果的に除去することができる。pHが7近辺の中性領域の洗浄液では、金属汚染を充分に除去することは困難である。

【0037】本発明において、洗浄液の酸化還元電位は純水よりも低い。好ましくは、酸化還元電位が+100mV以下、より好ましくは0mV以下とする。こうすることにより、金属膜への損傷を有効に防止することがで

きる。

【0038】本発明の洗浄液の領域にある薬液は、従来、有効な利用方法が見出されておらず、半導体プロセスにおいて使用されることはなかったが、本発明者の検討により(i)酸に還元剤や水素を添加しても酸の持つ洗浄能力が低下しないこと、(ii)還元性を有する酸性溶液を用いることにより、金属膜や下地層への損傷の防止効果が顕著に向上すること、を見出し、本発明に到達したものである。

【0039】本発明に係る洗浄液は、酸の水溶液に水素をバブリングして溶解させることにより得ることができる。また、酸の水溶液に還元剤を添加することにより得ることもできる。そのほか、以下のような手法により液中に水素を溶解させることによって得ることもできる。

(a)酸の水溶液を水素溶解モジュールに通液し、水素を溶解させる。

(b)純水を水素溶解モジュールに通液して水素を溶解させ、その後、酸を加える

(c)酸を電気分解して陰極から得られる水を利用する。

(d)電気分解して陰極から得られるカソード水に酸を添加する。

【0040】還元剤としては、次亜硫酸や硫酸塩系の還元剤が好ましく用いられる。例えば、チオ硫酸ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウムなどが用いられる。また、ヒドロキシルアミン、トリプトファン、ヒシチジン、メチオニン、フェニルアラニンなどのアミン系還元剤を用いることもできる。

【0041】本発明の洗浄液は、カルボン酸またはその塩を含むことが好ましい。基板表面に付着した金属汚染は通常、金属酸化物により表面が覆われている。この金属酸化物に対して、カルボン酸の有するカルボキシル基が吸着し、キレート作用が発現する。これにより付着した金属汚染を効果的に除去できるのである。カルボン酸は、分子中に2以上のカルボキシル基を有することが好ましい。こうすることにより、カルボン酸の有するキレート作用がより顕著となり、洗浄能力が向上する。カルボン酸は、具体的には、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸およびマロン酸からなる群から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0042】本発明は、下地層への損傷を抑制しつつ、金属汚染を除去するプロセスにおいて適用することができる。具体的には、以下のプロセスに好適に適用することができる。

【0043】(a)銅配線の形成プロセス(ダマシンププロセス)

(b)トランジスタへ接続するコンタクトホール形成後のホール内洗浄プロセス

10

20

30

40

50

(c) 強誘電体メモリの製造プロセスにおける強誘電体膜の洗浄

(a) に適用した場合、銅配線の損傷やスリットの発生を有効に防止できる。また、(b) に適用した場合、トランジスタの信頼性を向上させることができる。

【0044】本発明を(c)に適用した場合、強誘電体膜の組成の変動をもたらすことなく、強誘電体膜を所望の形状に加工することができる。特に、ペロブスカイト系材料を膜材料として選択した場合、従来の洗浄液では溶解しやすい成分が洗浄液に溶解し、膜組成の変動が生じることがあったが、本発明を適用することによりこのようなことが有効に防止され、効果的である。こうしたペロブスカイト系材料の具体例としては、BST (BaSrTiO_x)、PZT (PbZrTiO_x)、PLZT (PbLaZrTiO_x)、STO (SrTiO_x)、 SrBiTaO_x などのペロブスカイト系材料からなる膜であることが好ましい(ここで上記化合物いずれについても、 $0 < x$ である)。また、 Ta_2O_5 などを用いることもできる。このような材料を選択した場合、本発明の効果はより顕著に発揮される。すなわち、これらの材料を容量素子に適用した場合、大きな蓄積容量が得られる一方で、強誘電体膜の膜減り・特性劣化を抑えつつエッチング残渣を除去することが困難であるという課題を有していたところ、本発明の方法によればかかる課題が解決されるので、上記材料の優れた特性を十分に活かすことができる。なお、上記強誘電体膜の成膜方法は特に限定されない。たとえばPZT膜の場合、ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法等の公知の方法により成膜することができる。

【0045】第一の実施の形態

本実施形態はCu配線形成プロセスに関するものであり、Cu-CMP後の洗浄に本発明を適用したものである。CMPプロセスでは、酸化剤、例えば過酸化水素水や硝酸鉄などを含んだ溶液にシリカ粒子やアルミナ粒子を加えた溶液が研磨剤として使用されている場合が多く、この場合CMP後のウェーハ表面にはアルミナ粒子等が残留する。そして、CMPで削られたCuが過酸化水素水で酸化されて CuO_x となり、ウェーハ表面に付着して金属汚染となる。これらの粒子および金属汚染を、Cu配線にダメージを与えることなく洗浄することが求められる。

【0046】ウェーハに付着している研磨剤由来の残存アルミナ粒子は、ブラシ洗浄で除去できる。一方、Cuをはじめとする他の金属汚染の除去は化学的方法によらなければならない。さらに、このときCu配線部分を損傷してはならない。したがって、この両者はそれぞれ別々の洗浄工程により行うことが望ましい。そこで本実施形態では、アルミナ等の粒子を除去する第一の工程と、カルボン酸類を含む洗浄液等により金属汚染を除去する第二の工程とを含む洗浄方法とし、Cu配線部分に損傷

を与えることなく金属汚染等を効果的に除去している。

【0047】Cu-CMP後、表面に残留する銅汚染は、酸化銅の状態で存在している。本発明に係る酸化剤の還元力は、この酸化銅を銅に変化させるほど強い還元力は有していない。従って、酸化物の状態で存在する銅汚染は洗浄液のキレート作用で十分除去される。一方、銅配線とバリアメタル膜との界面に発生するサイドスリットは、本発明の洗浄液を利用することにより、効果的に防止できる。サイドスリットは、配線部の銅が酸化銅に変換し、これが酸などにより溶解することにより発生するものであるところ、上記洗浄液は還元性を有するため、このような溶解が進行しないのである。このため、スリットの発生が抑制される。以下、図面を参照して説明する。

【0048】図9は、銅配線形成後の洗浄プロセスを示す工程断面図である。まず、図9(a)のように、基板表面に銅膜を成膜する。すなわち、絶縁膜101に設けられた配線溝を埋め込むように基板全面にバリアメタル膜102及び銅膜103を成膜する。バリアメタル膜102は例えばスパッタリング法等により成膜され、膜の材料としては、TiN、Ta、Ta₂N、TaSiN、W、WN等が用いられる。銅膜103は、メッキ法、スパッタリング法、CVD法等により成膜される。成膜した状態が図9(a)に示される。続いて、CMPにより銅膜103の表面が研磨され、配線溝以外の部分のバリアメタル膜102及び銅膜103が除去される。これにより所定の形状にパターニングされた銅配線が形成される(図9(b))。この時、CMPスラリー及び銅膜103の研磨屑等により粒子104及び金属汚染105が発生し、これらが基板表面に付着する。そこで、まず粒子104を除去するため、アルカリ性の洗浄液を用いたブラシスクラブ洗浄を行う(以下、「第一の工程」という)。アルカリ性の洗浄液としては、低濃度のアンモニア水等が用いられる。これにより粒子104が除去されて図9(c)のような状態となる。続いて金属汚染105を除去するための酸による洗浄を行う(以下、「第二の工程」という)(図9(d))。本発明においては、この工程における洗浄液として、純水よりも低い酸化還元電位を有し、かつpH4以下の洗浄液を用いる。これにより、銅膜103表面に損傷を与えることなく、かつ銅膜103とバリアメタル膜102の間にスリットを発生することを防止しつつ、金属汚染105を効率的に除去することができる。上記の処理の後、リンスを行ない、洗浄液を除去等を行う。リンスは通常、純水により行われるが、純水に代え、アンモニアを微量に添加した還元水(pH7.5~9.5)を用いれば基板のチャージアップを防止でき、好ましい。

【0049】上記プロセスにおける第一の工程および第二の工程について、以下、さらに詳細に説明する。

【0050】まず第一の工程による粒子の除去について

述べる。第一の工程では、脱離した粒子の再付着を抑制するため、ウェーハと粒子の表面電位を同符号にし、両者を電氣的に反発させることが好ましい。この観点から、第一の工程にはアンモニア水を含む第一の洗浄液が用いられる。このような洗浄液を用いることにより、ウェーハと粒子表面電位をともに同符号にし、両者を電氣的に反発させて粒子の再付着を抑制することができる。

【0051】第一の洗浄液としてアンモニア水が好ましく用いられる。半導体材料表面に汚染を引き起こすことが少ないからである。ここで、Cuは高濃度のアンモニア水と容易に錯体を形成して溶解するため、アンモニア水の濃度を0.0001~0.5質量%の範囲とすることが好ましく、0.0005~0.01質量%の範囲とすることがより好ましい。濃度が薄すぎると洗浄効果が得られず、逆に濃度が濃すぎるとCu表面が荒れてしまい半導体素子の性能を劣化させる要因になる。なお、金属材料がWであるときは、0.0001~5質量%の範囲まで可能である。

【0052】第一の洗浄液には、アンモニア水の代わりに電解カソード水を用いることもできる。電解カソード水とは、純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5質量%以下)含む水を電気分解した際に、陰極側に生成される液のことをいう。電解カソード水を得るための生成装置として、たとえば二槽式電気分解方式の装置を用いることができるが(1985年発行の電気化学便覧第4版のp.277等)、これ以外に三槽式の装置を使用することもできる。純水を電気分解する場合は、これを改良した特殊な装置が使われる。電解カソード水の原水、すなわち純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5質量%以下)含む水は各電解槽に送られ、そこで直流電圧を印加することで電気分解される。陰極側から得られる電解カソード水は中性~弱アルカリ性でありながら、陰極で発生する活性水素により高い還元性を有するため、Cu膜をエッチングすることなく、しかも高濃度のアンモニア水と同等に、ウェーハと粒子の表面電位をともに負電位として再付着を抑制することができる。

【0053】また、第一の洗浄液には、上述したアンモニア水、電解カソード水のほか、水素溶存液を用いることができる。水素溶存液とは、純水またはアンモニウムイオンを少量(0.5質量%以下)含む水に水素を溶存させた水溶液をいう。水素を溶存させる方法としては、バブリングなどが用いられる。

【0054】第一の洗浄液に電解カソード水や水素溶存液を用いた場合、これらの酸化還元電位は、塩化銀を参照電極としたとき、好ましくは-1,000~-300mV、より好ましくは-800~-600mVとする。また、電解カソード水および水素溶存液に含まれるアンモニア濃度は、好ましくは0.0005~0.01質量%

であり、水素溶存量は好ましくは0.1~10ppmとする。

【0055】次に第二の工程による洗浄について述べる。第二の工程は、以下の(a)または(b)の条件を満たす洗浄液を用いる。

(a)を有するpH4以下の洗浄液

(b)カルボキシル基を有する化合物、たとえばカルボン酸類を含有し純水よりも低い酸化還元電位を有する洗浄液

洗浄方法は、スピン洗浄が好ましいが、ブラシによる機械的な洗浄を用いても良い。

【0056】純水よりも低い酸化還元電位を実現する手段としては、洗浄液に水素を溶解させる方法や、洗浄液に亜二チオン酸ナトリウム等の還元剤を添加する方法等を用いることができる。

【0057】カルボン酸類としては、たとえばシュウ酸を利用することができる。シュウ酸は、Cu-CMPで生成したCu金属汚染(CuO_x)と効果的にキレート錯体を形成する能力を有する。一方、Cu膜は金属結合しているため錯体を形成しにくくエッチングされない。また、バリアメタル膜102の材料として用いられるTiN、Ta、Ta₂N等はシュウ酸と錯体を形成しないためエッチングされることはない。したがって、Cu配線とバリア膜をエッチング乃至劣化することなく、選択的に表面に残留するCu金属汚染を除去することができる。

【0058】本実施形態のように、バリアメタル膜102としてTaやTiNを用い埋め込み導電膜としてCuを用いた場合、TaやTiN等のバリアメタル膜材料とCuのCMP研磨速度の差に起因して、銅配線にディッシングが生じることが多い。このディッシングが発生した部分に付着したCu金属汚染は一般に除去が困難である。こうしたこと等に対応して洗浄液の洗浄能力をさらに向上させたい場合は、洗浄液にポリアミノカルボン酸類を添加するという手段が有効となる。ポリアミノカルボン酸類は、CMP後、表面に残留する金属汚染と強固に錯体を形成しやすく、金属汚染の除去能力に優れる。

【0059】ポリアミノカルボン酸類としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-シクロヘキサレンジアミン四酢酸(CyDТА)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N',N'-トリ酢酸(EDTA-OH)等の化合物、またはこれらの塩が好ましい。半導体装置の製造用には、特性に悪影響を及ぼさない塩が好ましく、特にアンモニウム塩のように金属を含まない塩が好ましい。ポリアミノカルボン酸類の含有率は、基板洗浄液に対して好ましくは1~10,000ppm、より好ましくは10~1,000ppmとする。この濃度が薄すぎると十分なキレート効果が得られず、逆に濃すぎる

と基板表面に有機物が残存して半導体素子の性能を劣化させる要因になったり、廃液の処理に費用がかかる。

【0060】以上、第一および第二の工程について説明した。本実施形態は、これらの組み合わせにより効果的な洗浄を実現するものである。第一の洗浄を実施すると、銅表面に付着した金属汚染は、強固に付着し、脱離しにくくなるが、本実施形態の洗浄方法を用いることにより、こうした金属汚染も容易に除去することができる。

【0061】第二の実施の形態

本実施形態は、スルーホール形成後のホール内の洗浄に本発明を適用した例である。以下、図8を参照して説明する。まず、絶縁膜101、バリアメタル膜102及び銅膜103から成る銅配線をダマシプロセスにより形成する。次いで、拡散防止膜107、108を積層した後、開口部を有するレジスト130を形成する。この状態を図8(a)に示す。本実施形態では、拡散防止膜107はシリコン窒化膜、層間絶縁膜108はシリコン酸化膜とするが、これ以外に、拡散防止膜107としてSiC膜、SiCN膜等を用いることができ、層間絶縁膜108としては低誘電率膜を用いることができる。特に層間絶縁膜108として低誘電率膜を採用すれば、素子の高速化等の観点から有利である。低誘電率膜材料としては、HSQ（ハイドロジェンシルセスキオキサン）や、HSQをメチル化した構造のMHSQ、MSQ、あるいは、SiLK、FLARE等の有機系材料や、SiOC系材料等を用いることができる。さらに、これらの材料を用いたポーラス構造の膜を用いることもできる。また、レジスト130の材料としては、KrF用レジスト材料、ArF用レジスト材料のほか、電子線露光用レジスト材料等を用いることもできる。

【0062】次いで、レジスト130をマスクとして層間絶縁膜108をドライエッチングする。エッチングガスとして、拡散防止膜107及び層間絶縁膜108に対する選択比の高いガスを使用することにより、エッチングが拡散防止膜107で阻止させるようにする。エッチング後の状態を図8(b)に示す。

【0063】続いて剥離液処理及び酸素プラズマアッシングにより、レジスト130を除去し、ついでスルーホール内を洗浄する。

【0064】その後、図8(b)で用いたエッチングガスと異なるガスを用い、再度ドライエッチングを行い、拡散防止膜107を除去する(図8(c))。このとき、金属汚染やエッチング残差等を含む不純物135がホール内部に付着する(図8(d))。

【0065】その後、不純物135を除去し、ホール内を洗浄する。この不純物は、エッチング残さ、エッチングガスの反応物、金属汚染等を含むものである。この段階での洗浄は、従来、アミン系の洗浄液やフッ化アンモニウム系の洗浄液等が用いられていたが、本実施形態で

は、水素を溶存させたシュウ酸水溶液を用いる。シュウ酸の濃度は0.005質量%~0.5質量%として、水素ガスは1ppm~2.5ppmとする。これにより、pH2~4、酸化還元電位が-200mV~-400mVの溶液を生成することができる。この洗浄液に、適宜、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を添加することもできる。従来の洗浄液を用いた場合、バリアメタル膜102及び銅膜103の間にスリットが生じたり(図3)、銅膜103の表面のラフネスが増大し、コンタクト抵抗の増大を招いたり、成膜不良の原因となることがあった。また、バリアメタル膜102及び銅膜103の境界面に付着した金属汚染が十分に除去されないことがあった。本実施形態で用いるプロセスによれば、このような課題が解決され、銅配線への損傷を防止しつつホール内の洗浄を十分に行うことができる。

【0066】第三の実施の形態

本実施形態は、トランジスタに接続するコンタクトホール形成後の洗浄プロセスに本発明を適用した例である。洗浄液としては、たとえば水素を溶存させたシュウ酸水溶液を用いる。シュウ酸の濃度は0.005質量%~0.5質量%として、水素ガスは1ppm~2.5ppmとする。これにより、pH2~4、酸化還元電位が-200mV~-400mVの溶液を生成することができる。この洗浄液に、適宜、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を添加することもできる。

【0067】図4は、コンタクトホール125形成直後の状態を示すものである。図中シリコン基板120表面に電界効果型トランジスタ121が形成され、その両脇にソース・ドレイン領域122が設けられている。層間絶縁膜123中に形成されたコンタクトホール125はソース・ドレイン領域122表面に到達している。コンタクトホール125の内壁及び底面には、エッチング工程で発生した124が付着している。従来、この124を除去するため過酸化水素及び塩酸の混合液による洗浄が行われていた。ところが、従来の洗浄液を用いた場合、ソース・ドレイン領域122の表面が損傷を受け、素子の信頼性低下をもたらす原因となっていた。本実施形態では、純水よりも低い酸化還元電位の酸性洗浄液を用いるため、ソース・ドレイン領域122への損傷を抑制しつつ、124を効率的に除去することができる。

第四の実施の形態

図8に示したプロセスにおいて、図8(b)~図8

(c)の工程でレジスト130を除去する際に本発明に係る洗浄液を剥離液として利用することもできる。剥離液としては、たとえば、第二の実施の形態で用いたものと同様のものを用いることができる。この剥離処理は、上記剥離液を用いた単一の工程で実施してもよいし、上記剥離液による処理の前にアミン系またはフッ化水素酸系の剥離液を用いた処理を行っても良い。なお、剥離液による処理の前に水素プラズマアッシングまたは酸素ブ

10

20

30

40

50

ラズマアッシングを行うことはプロセスの効率上望ましい。

【0068】

【実施例】実施例1

図9で説明したプロセスを実際に行い、洗浄効果を測定した。洗浄液として、以下の2種類を用意し、それぞれの洗浄効果を確認した。

【0069】洗浄液1 シュウ酸0.1質量%水溶液
洗浄液2 シュウ酸0.1質量%水溶液に水素ガスを1

ppm溶解させたもの
洗浄液3 シュウ酸を0.1質量%、EDTAを0.1

質量%含有する水溶液に、水素ガスを1ppm溶解させたもの

洗浄液4 pH5.5のHCl水溶液
洗浄液1の酸化還元電位は約380mV、洗浄液2の酸*

洗浄前の状態 $5 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$

洗浄液1による洗浄後 $2 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下

洗浄液2による洗浄後 $2 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下

洗浄液3による洗浄後 $2 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下

洗浄液4による洗浄後 $3 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$

洗浄液1、洗浄液2および洗浄液3の洗浄効果はほぼ同等であり、水素の溶解による洗浄効果の低下は認められなかった。また、洗浄液4では、銅汚染を十分に除去することはできなかった。

【0071】実施例2

シリコン基板上に銅膜を成膜した後、所定の洗浄液により洗浄処理を行い、その後、銅膜表面のラフネスを測定した。

【0072】洗浄液は以下の3種類を用いた。

【0073】(a) シュウ酸(0.03質量%)

(b) シュウ酸(0.03質量%) + 水素(1ppm)

(c) シュウ酸(0.03質量%) + 還元剤(0.1質量%)

*還元剤：亜二チオン酸ナトリウム

洗浄液(a)の酸化還元電位は約380mV、洗浄液(b)の酸化還元電位は約-200mV、洗浄液(c)の酸化還元電位は約50mVであった。酸化還元電位の測定は実施例1と同様の条件にて行った。また、pHは、洗浄液(a)が約2.5、洗浄液(b)が約3.0、洗浄液(c)が約2.6であった。各洗浄液についてN=5として測定を行った。結果を図7に示す。図中、縦軸は銅膜表面のラフネスの相対値である。洗浄液(a)による従来の洗浄方法では銅膜の表面ラフネスが大きいのに対して、本発明による洗浄液(b)及び(c)を用いた場合、銅膜の表面ラフネスが大幅に低減されていることがわかる。

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、純水よりも低い酸化還元電位を有するpH4以下の洗浄液を用いて洗浄を行うため、下地層への損傷を与えることなく基板表面に付着した金属汚染を効率的に除去するこ

* 化還元電位は約-200mVであった。また、pHは、洗浄液1が約2.0、洗浄液2が約2.2であった。酸化還元電位の測定は以下の条件にて行った。

装置：ポータブル電気伝導率(東亜ディーケーケー社製)

電極：ORP電極 PST-2729C(銀・塩化銀電極、白金電極、温度計の三極で構成)

測定方法：調製した溶液100mlをPP(PE)製の100mlビーカーに入れる。溶液にORP電極の先端部を入れて測定を開始し、表示値が安定した時の値を溶液のORPとして読みとる。

測定温度：22℃

【0070】基板表面に残留する銅汚染濃度を測定したところ、基板表面の銅濃度は以下のものであった。

とができる。また、純水よりも低い酸化還元電位を有するpH4以下の洗浄液を用いてマスク剥離を行うため、下地層への損傷を与えることなくマスクや汚染物質の除去を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Cu-CMP後の洗浄工程を説明するための図である。

【図2】Cu-CMP後の洗浄工程を説明するための図である。

【図3】スルーホールエッチング後の状態を説明するための図である。

【図4】コンタクトホールエッチング後の状態を説明するための図である。

【図5】本発明における洗浄液と従来の洗浄液の関係を示す図である。

【図6】本発明における洗浄液と従来の洗浄液の関係を示す図である。

【図7】実施例における表面ラフネスの測定結果を示す図である。

【図8】本発明に係る洗浄方法を説明するための工程断面図である。

【図9】本発明に係る洗浄方法を説明するための工程断面図である。

【符号の説明】

101 絶縁膜

102 バリアメタル膜

103 銅膜

104 粒子

105 金属汚染

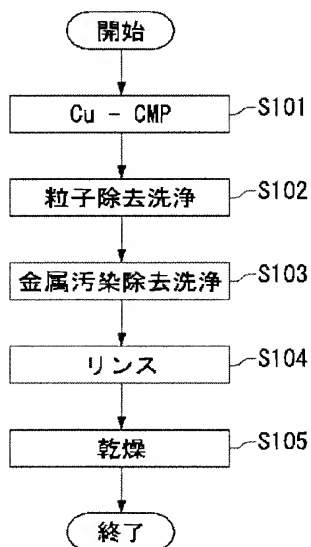
107 拡散防止膜

108 層間絶縁膜
 109 スルーホール
 110 スリット
 120 シリコン基板
 121 電界効果型トランジスタ
 122 ソース・ドレイン領域

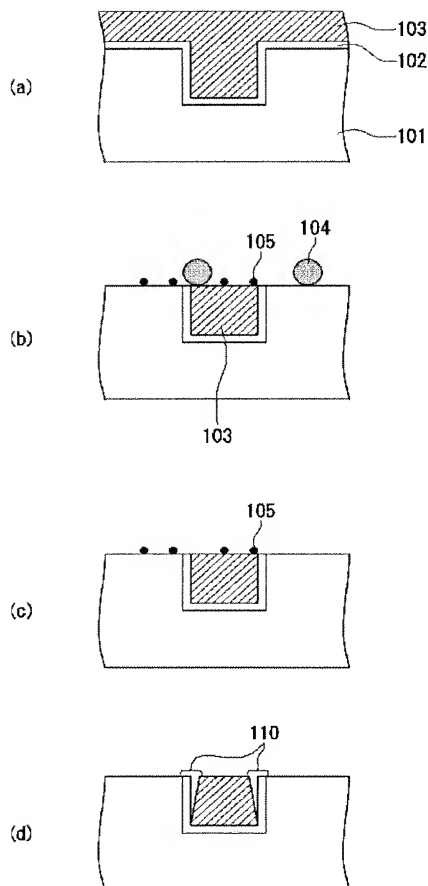
* 123 層間絶縁膜
 124 金属汚染
 125 コンタクトホール
 130 レジスト
 135 不純物

*

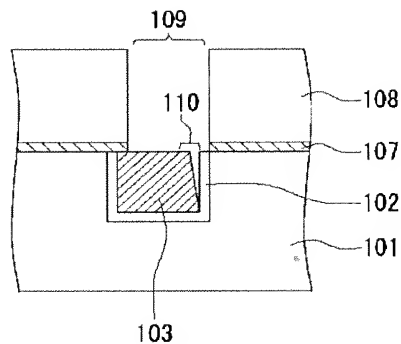
【図 1】



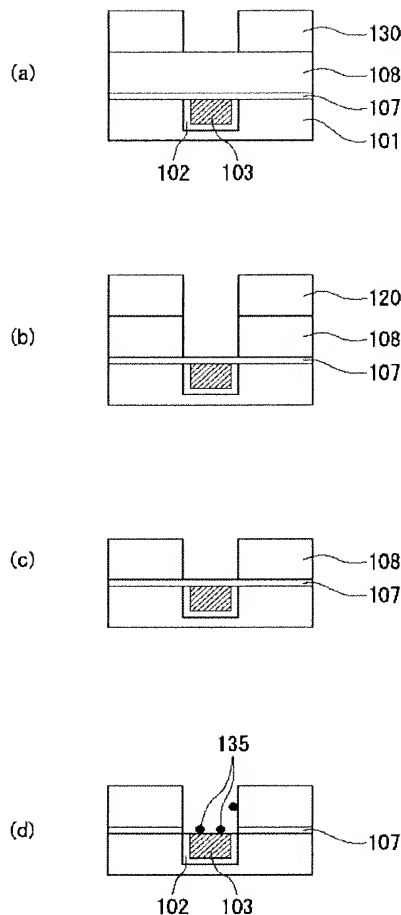
【図 2】



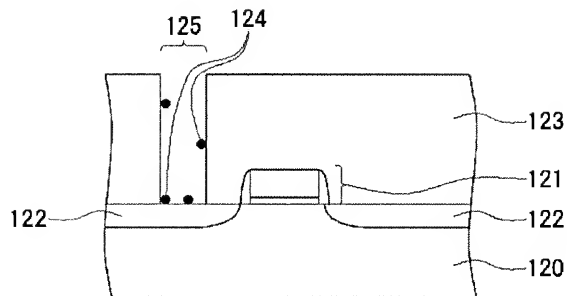
【図 3】



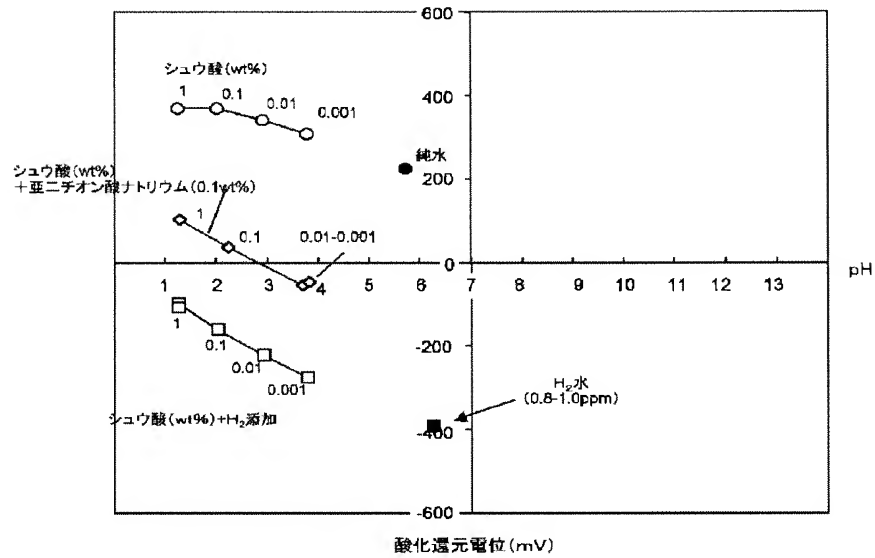
【図 8】



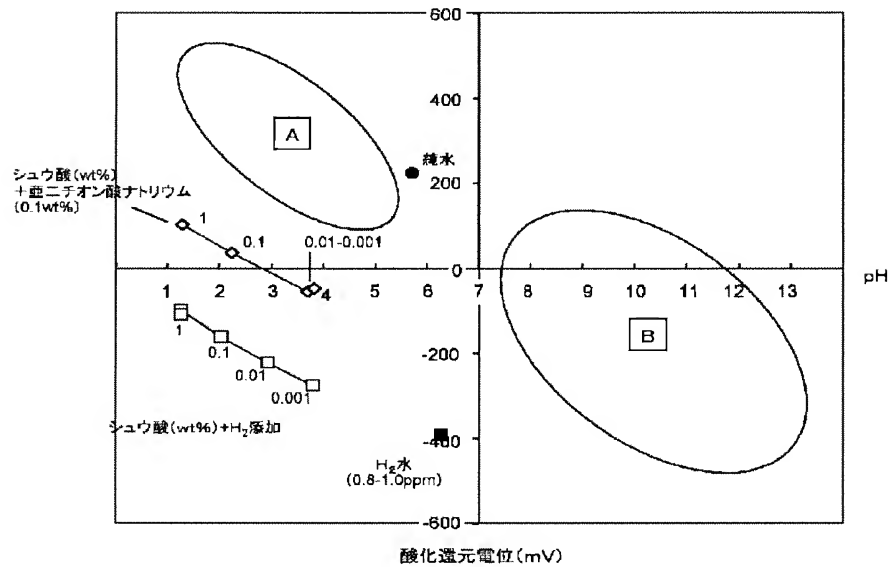
【図 4】



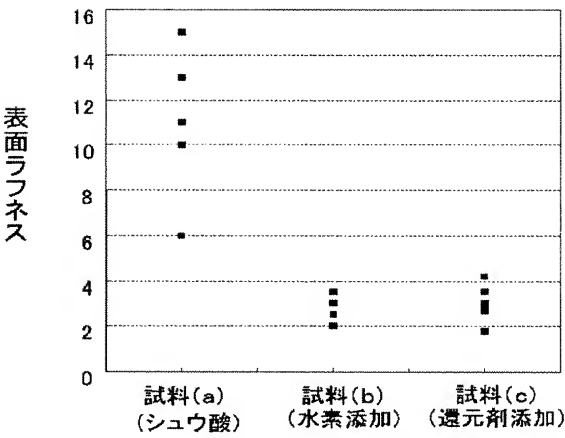
【図5】



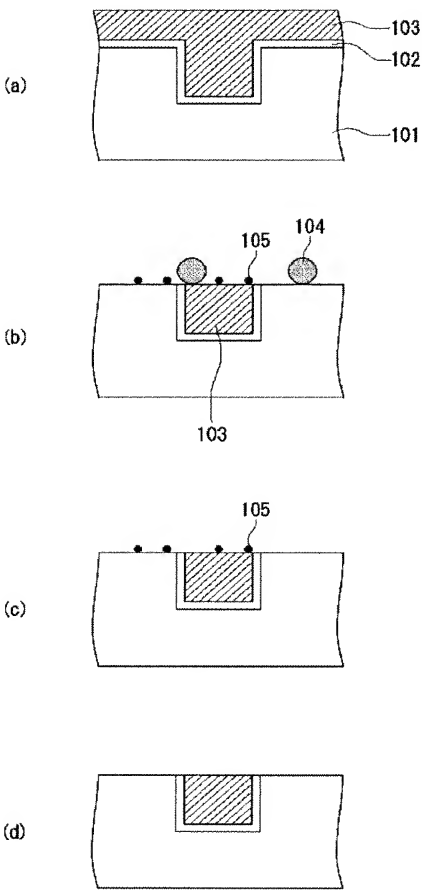
【図6】



【図 7】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 1 1 D	17/08		C 1 1 D 17/08	
G 0 3 F	7/40		G 0 3 F 7/40	
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B
(72)発明者 山本 賢一			F ターム (参考)	2H096 AA25 LA01 LA30
東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株				4H003 BA12 DA15 EA07 EA31 EB08
式会社内				EB16 ED02 FA15
				5F046 MA02